

(f)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-169330

(43)Date of publication of application : 14.06.2002

(51)Int.Cl. G03G 9/087**G03G 5/05****G03G 5/147****G03G 9/08**

(21)Application number : 2000-364853**(71)Applicant : KONICA CORP****(22)Date of filing : 30.11.2000****(72)Inventor : YAMANE KENJI
OMURA TAKESHI
OSHIBA TOMOMI
KOBAYASHI YOSHIAKI
TADOKORO HAJIME
MORITA HIDEAKI**

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC LATENT IMAGE, ITS PRODUCING METHOD, IMAGE FORMING METHOD AND IMAGE FORMING DEVICE**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide toner for developing an electrostatic latent image by which the fluctuation of image density caused by temperature and humidity environment at the time of using is eliminated by preventing the wear of a cleaning blade and image blur or the like caused by toner's coming off or toner's adhering to the surface of a photoreceptor at the time of leaning, and to provide its producing method, an image forming method or an image forming device using the same.

SOLUTION: The toner for developing an electrostatic latent image in which toner particles are obtained by forming particles in a water medium is provided and the toner incorporates fatty acid calcium salt as an additive.

LEGAL STATUS**[Date of request for examination]****[Date of sending the examiner's decision of rejection]****[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]****[Date of final disposal for application]****[Patent number]**

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

特開2002-169330
(P2002-169330A)

(43)公開日 平成14年6月14日(2002.6.14)

(5)InCl'	識別記号	P1	発明者(参)
G03G	9/087	G03G	5/05
	5/06		101 2H005
	5/147		502 2H068
	9/08		372
	9/08		374
(21)出願番号	2000-364653(P2000-364653)	(71)出願人	000001270
(22)出願日	平成12年11月30日(2000.11.30)		コニカ株式会社
		(72)発明者	山根 健二
			東京都新宿区西新宿1丁目28番2号
		(72)発明者	大村 健
			東京都八王子市石川町2870番地コニカ株式会社内
		(72)発明者	大塚 知美
			東京都八王子市石川町2870番地コニカ株式会社内

(54)【発明の名称】 静電増像用トナーとその製造方法、画像形成方法及び画像形成装置

(57)【要約】

【課題】 クリーニングブレードの摩耗、クリーニング時の感光体面でのトナーすり抜け等はトナー固着による画像が劣化する等無くし、使用時の温度湿度環境による画像の劣化を無くした静電増像用トナーとその製造方法及びそれを用いた画像形成方法或いは画像形成装置を提供する。

【解決手段】 トナー粒子が水系媒体中に粒子を形成し得た電増像用トナーであって、該トナーが脂防酸カルシウム塩を外部添加剤として含有することを特徴とする静電増像用トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 トナー粒子が水系媒体中に粒子を形成し得た電増像用トナーであって、該トナーが脂防酸カルシウム塩を外部添加剤として含有することを特徴とする静電増像用トナー。

【請求項2】 前記脂防酸カルシウム塩の含水分量が0.1～2.5質量%、遊離脂肪酸量が0.01～0.7質量%であることを特徴とする請求項1記載の静電増像用トナー。

【請求項3】 前記脂防酸カルシウム塩が、ステアリン酸カルシウムであることを特徴とする請求項1又は2記載の静電増像用トナー。

【請求項4】 少なくとも脂粉粒子を水系媒体中で集、融着させて得られることを特徴とする請求項1～3の何れか1項記載の静電増像用トナー。

【請求項5】 前記トナーが、平均粒径0.1～5.0μmの有機微粒子の表面に、一次平均粒径が5～100nmの無機微粒子が固着された無機/有機複合微粒子を外部添加剤として含有することを特徴とする請求項1～4の何れか1項記載の静電増像用トナー。

【請求項6】 トナーの個数平均粒径が3～8μmであり、形状係数の変動係数が16%以下で、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であることを特徴とする請求項1～5の何れか1項記載の静電増像用トナー。

【請求項7】 トナーの個数平均粒径が3～8μmであり、形状係数が1.0～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であることを特徴とする請求項1～5の何れか1項記載の静電増像用トナー。

【請求項8】 トナーの個数平均粒径が3～8μmであり、形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であることを特徴とする請求項1～5の何れか1項記載の静電増像用トナー。

【請求項9】 トナーの個数平均粒径が3～8μmであり、角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であることを特徴とする請求項1～5の何れか1項記載の静電増像用トナー。

【請求項10】 トナーの粒径をD(μm)とすると、自然対数lnDを横軸にとり、この横軸を0.23間隔で個数の増減に付けた個数基準の粒度分布を示すグラフ上に、前記増像に含まれるトナー粒子の相対度数(m1)と、前記増像の次に頻度の高い増像に含まれるトナー粒子の相対度数(m2)との和(M)が70%以上であることを特徴とする請求項1～5の何れか1項記載の静電増像用トナー。

【請求項11】 角がないトナーの割合が50個数%以上であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であることを特徴とする請求項1～5の何れか1項記載の静電増像用トナー。

(2)

【請求項12】 形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であり、形状係数の変動係数が16%以下であり、トナー粒子であることを特徴とする請求項1～5の何れか1項記載の静電増像用トナー。

【請求項13】 前記トナーが多段階重合により得られる複合樹脂粒子と、着色剤とを混合、融着、融着して得られるトナーであり、前記複合樹脂粒子の最外層以外の領域に樹脂が含有されているトナーを用いることを特徴とする請求項1～12の何れか1項記載の静電増像用トナー。

【請求項14】 ガルバニミエーションクロマトグラフイー(GPC)のピークまたはショルダークが少なくとも100,000～1,000,000と、1,000～50,000に存在するトナー樹脂を用いることを特徴とする請求項1～13の何れか1項記載の静電増像用トナー。

【請求項15】 ガルバニミエーションクロマトグラフイー(GPC)のピークまたはショルダークが少なくとも100,000～1,000,000と、1,000～25,000に存在するトナー樹脂を用いることを特徴とする請求項1～13の何れか1項記載の静電増像用トナー。

【請求項16】 樹脂と顔料と着色剤とを含有し、硬さ強度指数が0.1～0.8であることを特徴とする請求項1～15の何れか1項記載の静電増像用トナー。

【請求項17】 有機感光体上に形成された静電増像用トナーを含有する現像剤により現像し、現像剤により顕像化されたトナー像を有機感光体から転写材に転写し、有電感光体上に残留したトナーを除去するクリーニング装置を有する画像形成装置において、該トナーが請求項1～16の何れか1項記載の静電増像用トナーを使用することを特徴とする画像形成装置。

【請求項18】 有機感光体が導電性支持体上に感光層を設けて成る構成を有し、且つ該感光層の表面層が平均分子重4万以上のポリカーボネートを含むことを特徴とする請求項17記載の画像形成装置。

【請求項19】 有機感光体上に形成された静電増像用トナーを含有する現像剤により現像し、現像剤により顕像化されたトナー像を有機感光体から転写材に転写した後、有機感光体上に残留したトナーを除去するクリーニング手段を有する画像形成方法において、請求項1～16の何れか1項記載のトナーを使用することを特徴とする画像形成方法。

【請求項20】 有機感光体が導電性支持体上に感光層を設けて成る構成を有し、且つ該感光層の表面層が平均分子重4万以上のポリカーボネートを含むことを特徴とする請求項19記載の画像形成方法。

【請求項21】 少なくともトナー粒子は水系媒体中に粒子を形成して送り、該粒子を乾燥後に脂防酸カルシウム

50

(f)

ム塩粒子を0.005~0.3質量%が添加すること
を特徴とする静電増像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、静電増像用トナーとその製造方法及びそれを用いた画像形成方法或いは画像形成装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 今日、高速度画像を要求される複写機、プリンターにおいては、発色の点、静電増像用トナーを用いた電子写真方式にて画像形成を行っている。【0003】 これは、電子写真方式が高画質画像を高速で形成でき、長期使用にも耐える安定性を有しているためであるが、近年その要求水準がどんどん上がっているため、現在でも技術改良研究が盛んに行われている。

【0004】 その中で大きなテーマとして取り上げられているのが、長期間の繰り返し使用や使用時の環境変化に強く、より安定性のある画像形成方法の追求である。このためには、電子写真感光体（主に感光体という）にもある）及びその周囲にあり感光体に作用して画像形成に係わる各要素の耐久性を総合的に向上させる必要がある。

【0005】

【発明の解決しようとする課題】 本発明は、上記要求に応えるためになされたものである。即ち、本発明の目的は、繰り返し使用時に感光体自体及びそれによる作用する静電増像用トナーやクリーニング装置の耐久性を上げる方法を提供することにある。より具体的にはクリーニングブレードの摩耗、クリーニング時の感光体等でのトナーすり抜けや、トナー固定による画像欠け等を無くし、使用時の温度環境による画像歪みの変動を無くした静電増像用トナーとその製造方法及びそれを用いた画像形成方法或いは画像形成装置を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の発明者等は、鋭意検討した結果、本発明の目的は下記構成を採ることにより達成される。

【0007】

【0007】 (1) トナー粒子が水系媒体中に粒子を形成して得られた静電増像用トナーであって、該トナーが脂肪族カルシウム塩を外部添加剤として含有することを特徴とする静電増像用トナー。

【0008】

【0008】 (2) 前記脂肪族カルシウム塩の含水分量が0.1~2.5質量%、遊離脂肪族カルシウム塩の含水分量が0.7質量%であることを特徴とする(1)記載の静電増像用トナー。

【0009】

【0009】 (3) 前記脂肪族カルシウム塩が、ステアリン酸カルシウムであることを特徴とする(1)又は(2)記載の静電増像用トナー。

【0010】

【0010】 (4) 少なくとも樹脂粒子を水系媒体中

で懸濁、調整させて得られることを特徴とする(1)~(3)の何れか1項記載の静電増像用トナー。

【0011】 (5) 前記トナーが、平均粒径0.1~5.0μmの有機微粒子の表面に、一次平均粒径が5~100nmの有機微粒子が固着された無機・有機複合粒子を外部添加剤として含有することを特徴とする(1)~(4)の何れか1項記載の静電増像用トナー。

一、

【0012】 (6) トナーの個数平均粒径が3~8μmであり、形状係数の変動係数が16%以下で、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であることを特徴とする(1)~(5)の何れか1項記載の静電増像用トナー。

【0013】

【0013】 (7) トナーの個数平均粒径が3~8μmであり、形状係数が1.0~1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65%以上であることを特徴とする(1)~(6)の何れか1項記載の静電増像用トナー。

一、

【0014】 (8) トナーの個数平均粒径が3~8μmであり、形状係数が1.2~1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65%以上であることを特徴とする(1)~(5)の何れか1項記載の静電増像用トナー。

【0015】

【0015】 (9) トナーの個数平均粒径が3~8μmであり、角がないトナー粒子の割合が50%以上であることを特徴とする(1)~(6)の何れか1項記載の静電増像用トナー。

【0016】

【0016】 (10) トナーの粒径をD(μm)とするとき、自然対数1nDを横軸にとり、この横軸を示す2.3間隔で横軸の傾斜に分けた個数基の傾斜分布を示すヒストグラムにおける最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m1)と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m2)との和(M)が70%以上であることを特徴とする(1)~(6)の何れか1項記載の静電増像用トナー。

【0017】

【0017】 (11) 角がないトナーの割合が50%以上であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であることを特徴とする(1)~(6)の何れか1項記載の静電増像用トナー。

【0018】

【0018】 (12) 形状係数が1.2~1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65%以上であり、形状係数の変動係数が16%以下であるトナー粒子であることを特徴とする(1)~(5)の何れか1項記載の静電増像用トナー。

【0019】

【0019】 (13) 前記トナーが多量重合合法により得られる複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析、凝集、懸着して得られるトナーであり、前記複合樹脂粒子の最外層以外の領域に離型剤が含有されているトナーを用いることを特徴とする(1)~(12)の何れか1項記載の静電増像用トナー。

【0020】

【0020】 (14) 少なくとも樹脂粒子を水系媒体中

【0020】 (14) ガルバニエミエーションクロマトグラフィー(GPC)のピークまたはショルダーが少なくとも100,000~1,000,000と、1,000~50,000に存在するトナー樹脂を用いることを特徴とする(1)~(13)の何れか1項記載の静電増像用トナー。

【0021】

【0021】 (15) ガルバニエミエーションクロマトグラフィー(GPC)のピークまたはショルダーが少なくとも100,000~1,000,000と、25,000~100,000と、1,000~25,000に存在するトナー樹脂を用いることを特徴とする(1)~(13)の何れか1項記載の静電増像用トナー。

【0022】

【0022】 (16) 樹脂と離型剤と着色剤を含有し、疎水性指数が0.1~0.8であることを特徴とする(1)~(15)の何れか1項記載の静電増像用トナー。

【0023】

【0023】 (17) 有機感光体上に形成された静電増像用トナーを含有する現像剤により現像し、現像剤により現像されたトナー像を有機感光体から転写材に転写した後、有機感光体上に残留したトナーを除去するクリーニング装置を有する画像形成装置において、該トナーが(1)~(16)の何れか1項記載の静電増像用トナーを使用することを特徴とする画像形成装置。

【0024】

【0024】 (18) 有機感光体が導電性支持体上に感光層を設けて成る構成を有し、且つ感光層の表面層が平均分子量4万以上のポリカーボネートを含有することを特徴とする(17)記載の画像形成装置。

【0025】

【0025】 (19) 有機感光体上に形成された静電増像用トナーを含有する現像剤により現像し、現像剤により現像されたトナー像を有機感光体から転写材に転写した後、有機感光体上に残留したトナーを除去するクリーニング手段を有する画像形成方法において、(1)~(16)の何れか1項記載のトナーを使用することを特徴とする画像形成方法。

【0026】

【0026】 (20) 有機感光体が導電性支持体上に感光層を設けて成る構成を有し、且つ感光層の表面層が平均分子量4万以上のポリカーボネートを含有することを特徴とする(19)記載の画像形成方法。

【0027】

【0027】 (21) 少なくともトナー粒子は水系媒体中に粒子を形成して得られ、該粒子を乾燥後に脂肪族カルシウム塩粒子を0.005~0.3質量%が添加することを特徴とする静電増像用トナーの製造方法。

【0028】

【0028】 本発明に用いられる脂肪族カルシウムとは、具体的に下記のものである。

【0029】

【0029】 ワンデンカルシウム、ラリオン酸カルシウム、トリデシル酸カルシウム、ドデシル酸カルシウム、ミリスチン酸カルシウム、パルミチン酸カルシウム、ベンチン酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、ペヘン酸カルシウム、ヘパタデシル酸カルシウム、アラキニ酸カルシウム、モンタン酸カルシウム、オレイ

ン酸カルシウム、リノール酸カルシウム、アラキニ酸カルシウム、ペヘン酸カルシウム等の長鎖脂肪族カルシウムがあげられる。脂肪族成分は、単一であっても数種混合された脂肪族であってもよいが、これらの中でステアリン酸カルシウムが特に好ましい。外部添加剤として、トナー質量の0.005~0.3質量%が好ましい。

【0030】 製造方法としては、①脂肪族と酸化カルシウムまたは水酸化カルシウムを、生成する脂肪族カルシウム塩の融点以上の温度で溶解反応させる溶解法、②脂肪族と酸化カルシウムまたは水酸化カルシウムのステアリン酸を、生成する脂肪族カルシウム塩の融点以下で溶解させる半溶解法、③脂肪族ナトリウム塩の水溶液に無機金属塩の水溶液を加え、ナトリウムをカルシウムで置換する置換法等を用いずればよい。

【0031】 脂肪族カルシウムの含有含有される好ましい水分量、遊離脂肪族カルシウムの水分量は、荷電の安定性を高める観点から0.1~2.5質量%が好ましい。遊離脂肪族カルシウムの水分量は0.01~0.7質量%が好ましく、0.05~0.5質量%が特に好ましい。0.5質量%より多くは、キャリアや現像剤相持性（現象ロール表面）などの荷電部材を汚染する可能性があり、0.05質量%より少ないと、むしろブレード摩耗が増加する傾向があり、クリーニングブレードの寿命を縮める可能性がある。

【0032】 尚、脂肪族カルシウムに含有される水分量は、遊離脂肪族カルシウムの水分量については、下記のとおりである。

【0032】 脂肪族カルシウムの水分量は、荷電の安定性を高める観点から0.1~2.5質量%が好ましく、0.3~1.2質量%が特に好ましい。遊離脂肪族カルシウムの水分量は0.01~0.7質量%が好ましく、0.05~0.5質量%が特に好ましい。0.5質量%より多くは、キャリアや現像剤相持性（現象ロール表面）などの荷電部材を汚染する可能性があり、0.05質量%より少ないと、むしろブレード摩耗が増加する傾向があり、クリーニングブレードの寿命を縮める可能性がある。

【0033】 尚、脂肪族カルシウムに含有される水分量は、遊離脂肪族カルシウムの水分量については、下記のとおりである。

【0033】 脂肪族カルシウムの水分量は、荷電の安定性を高める観点から0.1~2.5質量%が好ましく、0.3~1.2質量%が特に好ましい。遊離脂肪族カルシウムの水分量は0.01~0.7質量%が好ましく、0.05~0.5質量%が特に好ましい。0.5質量%より多くは、キャリアや現像剤相持性（現象ロール表面）などの荷電部材を汚染する可能性があり、0.05質量%より少ないと、むしろブレード摩耗が増加する傾向があり、クリーニングブレードの寿命を縮める可能性がある。

【0034】 水分量の測定方法は、カーフインシヤ法を用いて行う。

【0035】 具体的な測定方法を示すと、平均微量水分測定器(AQS-712:平沼産業製)を用いて、下記条件で測定する方法を挙げることが出来る。

【0036】 試料加熱温度:110℃

試料加熱時間:1分

試料加熱量:150ml/分

2) 遊離脂肪族カルシウムの測定

【0037】 又、本発明では、トナーの外添加剤として、研摩剤粒子としての無機・有機複合微粒子が好ましく用いられる。無機・有機複合微粒子は、形状が球形であり、表面は硬度の高い結核微粉末であり、該微粒子は比較的に硬い有機微粒子を使用するため、感光体の摩耗を促進することなく、また感光体やクリーニングブレードに傷を発生することなく、安定したクリーニング性を確保する。

(6)

【0052】 発明の実施形態】本発明を構成する要件となる部材や化合物につき更に説明する。
【0053】 本発明に用いられるクリーニング装置は、クリーニングプレート方式のものである。
【0054】 本発明に用いられるクリーニングプレートは弾性ゴムプレートが好ましく、その物性により、本発明の反発弾性を同時にコントロールすることにより、本発明のトルク変動を小さく制御でき、より有効にプレートの反転を制御できる。25±5℃に於けるプレートのJISA硬度が65より小さくなくともプレートの反転が起り易くなり、80より大きくなるとクリーニング性能が低下する。また、反発弾性が80を超えるとプレートの反転がおこり易くなり、20以下だとクリーニング性能が低下する。より好ましい反発弾性は20以上80以下である。ヤング率は、294～588N/cm²の範囲のものがある。なお、本発明におけるJISA硬度及び反発弾性ともJISK6301の加硫ゴム物理試験方法に基づき測定する。反発弾性の数値は%を示す。

9

【0047】 有機微粒子の表面に無機微粒子を固着する手段としては、有機微粒子と無機微粒子とを混合し、その後に熱を加える方法、有機微粒子の表面に無機微粒子を機械的に固着するいわゆるメカノケミカル法等が用いられる。具体的には、有機微粒子と無機微粒子とを混合し、ヘンシェルミキサー、V型混合機、タービュラミキサー等により攪拌混合を行い、有機微粒子の表面に静電引力により無機微粒子を付着させ、次いで表面に無機微粒子が付着した有機微粒子をニトロトマイザー、スプレードライヤー等の熱処理装置に通入し、熱を加えて有機微粒子の表面を軟化させて当該表面に無機微粒子を固着させる方法、有機微粒子の表面に静電引力により無機微粒子を付着させた後に、新設式粉砕機を改造した機械的エネルギーを付与することのできる装置、例えばオンダミル、自由ミル、ハイブリダイザー等の装置を用いて有機微粒子の表面に無機微粒子を固着させる方法等が用いられる。

20

【0048】 無機/有機複合微粒子を得るに際して、有機微粒子に対する無機微粒子の配合量は、有機微粒子の表面を均一に覆うことができる量であればよい。具体的には、無機微粒子の比重によって異なるが、有機微粒子に対して、通常5～100質量%、好ましくは5～80質量%の割合で無機微粒子を使用する。無機微粒子の割合が過小であるとクリーニング性が低下しやすく、逆に無機微粒子の割合が過大であると無機微粒子が遊離しやすくなる。

30

【0049】 以上は無機/有機複合微粒子は着色粒子に添加混入されてトナーが構成されるが、無機/有機複合微粒子の配合割合は、クリーニング性の向上、摩擦帯電性の安定性の観点から、着色粒子に対して0.01～5.0質量%が好ましく、特に、0.01～2.0質量%が好ましい。

40

【0050】 無機/有機複合微粒子以外の研磨剤として外添される研磨剤には、例えばチタン酸カルシウム粉末、チタン酸バリウム粉末、チタン酸マグネシウム粉末、チタン酸ストロンチウム粉末、酸化セリウム粉末、酸化ジルコニウム粉末、酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末、炭化ホウ素粉末、炭化硅素粉末、酸化亜鉛粉末、ダイアモンド粉末等があり、これらを単独もしくは混合して用いる。このうちチタン酸ストロンチウム粉末、酸化セリウム粉末が特に良好に用いられる。

50

【0051】 研磨剤としては、トナー粒子100質量部に対して、好ましくは0.1～10.0質量部、より好ましくは0.2～5.0質量部であることが好ましい。

(5)

デシルステレン、p-メトキシステレン、p-フエニルステレン、p-クロロステレン、3,4-ジクロロステレン等が挙げられる。上記ステレン系重合体の1種または2種以上からステレン系重合体が得られるが、本発明においては、必要に応じてその他の単量体が1種または2種以上共重合されたものであってもよい。この場合には、単量体組成物においてステレン系単量体を50質量%以上の割合で用いることが好ましい。

10

【0043】 有機微粒子を構成するステレン-アクリル酸系共重合体は、上記アクリル酸系単量体の1種または2種以上と上記ステレン系単量体の1種または2種以上とにより得られるが、必要に応じてその他の単量体が1種または2種以上共重合されたものであってもよい。この場合には、単量体組成物において、アクリル酸系単量体およびステレン系単量体の合計が50質量%以上の割合で用いることが好ましい。

20

【0044】 前記その他の単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル系化合物、酢酸ビニル、酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類、ニルメチルアクリレート、ニルメチルアクリレート等のビニルエーテル類、ビニルメチルアクリレート等のビニルエーテル類、ブタジエン、イソプレン等のジエン類、マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸類、その他が挙げられる。

30

【0045】 無機/有機複合微粒子を構成する有機微粒子の平均粒径は、クリーニング性の向上、摩擦帯電性の安定性の観点から0.1～5.0μmが好ましく、特に0.2～3.0μmが好ましい。なお、有機微粒子の平均粒径は、遠心分離機を備えたレーザ回折式粒径分布測定装置「ヘロス(HELOS)J」(シンパテック(SYMPATEC)社製)により測定される体積基準の平均粒径をいう。ただし、測定前に、有機微粒子数10⁸を界面活性剤と共に水50mlに分散させ、その後超音波ホモジナイザー(出力150W)で剪断による再凝集に注意しながら1～10分間分散させる前処理を行った。

40

【0046】 無機/有機複合微粒子は、有機微粒子の表面に、上記特定処理化合物で処理された無機微粒子が有面されて構成される。ここで固着とは、無機微粒子が有機微粒子の表面に静電引力により付着しているのではなく、無機微粒子の表面に静電引力により付着した部分の長さが5～95%である状態をいう。このような状態は、有機微粒子の表面に通常の電子顕微鏡により無機/有機複合微粒子の表面を観察することにより確認できる。無機微粒子を有機微粒子の表面に固着させるに際しては、まず有機微粒子を球形化し、その後無機微粒子を有機微粒子の表面に固着させるのが好ましい。これは、有機微粒子が球形であると、無機微粒子が均一に固着されるようになり、無機微粒子の遊離が有効に防止されるからである。有機微粒子を球形化する手段と

7

【0038】 無機/有機複合微粒子を構成する無機微粒子の一次平均粒径は、クリーニング性、研磨性、耐フイルミネーション性を向上させる観点から、6～100nmが好ましい。なお、無機微粒子の一次平均粒径は、遠心型電子顕微鏡により確認し、回折解析により測定される数値の平均粒径をいう。

10

【0039】 無機微粒子の構成材料としては、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化タンタル、チタン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウム、酸化ケイ素、酸化炭素等が用いられる。

20

【0040】 無機/有機複合微粒子を構成する有機微粒子は、アクリル酸系重合体、ステレン系重合体、スチレン-アクリル酸共重合体等からなる樹脂粒子であることが好ましい。

30

【0041】 有機微粒子を構成するアクリル酸系重合体としては、アクリル酸もしくはアクリル酸エステル、メタクリル酸もしくはメタクリル酸エステルから選ばれた単量体と共重合して得られる樹脂重合体である共重合体である。かかるアクリル酸系重合体を得るために用いられるアクリル酸系単量体としては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-ペンチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、α-クロロアクリル酸メチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸n-ペンチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ステアール、アクリル酸アミノエチル等が挙げられる。上記アクリル酸系単量体の1種または2種以上からアクリル酸系重合体を得られるが、本発明においては、必要に応じてその他の単量体が1種または2種以上共重合されたものであってもよい。この場合には、単量体組成物においてアクリル酸系単量体を50質量%以上の割合で用いることが好ましい。

40

【0042】 有機微粒子を構成するステレン系重合体を得るために用いられるステレン系単量体としては、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-メチルメチルスチレン、p-エチルメチルスチレン、2,4-ジメチルメチルスチレン、p-n-ブチルメチルスチレン、p-t-ブチルメチルスチレン、p-n-ヘキシルメチルスチレン、p-n-オクチルメチルスチレン、p-n-ノニルメチルスチレン、p-n-デシルメチルスチレン、p-n-ド

50

7

なのである。

【0069】本発明において、磁性ゴムブレードの自由端は、感光体の回転方向と反対方向（カウンター方向）にして圧接することが好ましい。

【0070】クリーニングブレードは、必要に応じて、クレーンブレードのエッジ部に磁性系導電層をスプレー塗布するか、もしくは、その上にさらに絶縁方向全等に向けた先端部に、下配フック導電系ポリマーおよびフック導電層防層をフック導電系に分散させた分散体を塗布することが好ましい。

【0061】次に、本発明に用いられる有機感光体について記載する。本発明において、有機電子写真感光体（有機感光体）とは電子写真感光体の構成に必要不可欠な電荷発生機能及び電荷輸送機能の少なくとも一方の機能を有機化合物に持たせられた電子写真感光体を意味し、公知の有機電荷発生物質又は有機電荷輸送物質から構成された感光体、電荷発生機能と電荷輸送機能を高分子材料で構成した感光体等公知の有機電子写真感光体を全て含む。

【0062】以下に本発明に用いられる有機感光体の構成について記載する。本発明の感光体に用いられる導電性支持体としてはシート状、円筒状のどちらを用いても良いが、画像形成装置をコンパクトに設計するためには円筒状導電性支持体の用が好ましい。

【0063】本発明において、円筒状導電性支持体とは回転することによりエンドレスに画像を形成できるに必要な円筒状の支持体を意味し、真直度が0.1mm以下、径0.1mm以下の範囲にある導電性の支持体が好ましい。この真直度及び径の範囲を超えると、良好な画像形成が困難になる。

【0064】導電性の材料としてはアルミニウム、ニッケルなどの金属ドラム、又はアルミニウム、酸化銀、酸化インジウムなどを蒸着したプラスチックドラム、又は導電性物質を塗布した紙、プラスチックドラムを使用することができ、導電性支持体としては常温で比抵抗 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が好ましい。

【0065】本発明で用いられる導電性支持体は、その表面に多孔処理されたアルマイト膜が形成されたものを用いても良い。アルマイト処理は、通常例又はクロム酸、硫酸、シュウ酸、リン酸、硝酸、スルファミン酸等の酸性浴中で行われる。酸液中での処理温度は最も好ましい結果を与える。酸液中での処理温度は20℃未満、処理速度は100～200g/リットル、アルミニウムイオン濃度は1～10g/リットル、濃度は20℃前後、印加電圧は20Vで行うのが好ましいが、これに限定されるものではない。又、弱酸性浴液の平均濃度は、通常200μm以下、特に100μm以上が好ましい。

【0066】本発明においては導電性支持体と感光体の間に、バリアー機能を備えた中間層を設けることもでき

50

る。

【0067】本発明においては導電性支持体と前記感光層との接着性改良、或いは接合部からの電荷注入を防止するために、接合部と前記感光層との間に中間層（下引層も含む）を設けることもできる。該中間層の材料としては、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、並びに、これらの樹脂の繰り返し単位のうちの2つ以上を含む重合体樹脂が挙げられる。これら樹脂の中で繰り返し使用に伴う残留電位増加を小さくできる樹脂としてはポリアミド樹脂が好ましい。又、これら樹脂を用いた中間層の厚度は0.01～0.5μmが好ましい。

【0068】又、本発明に最も好ましく用いられる中間層はシタリカチオン性樹脂、チタニウム錯体樹脂等の有機金属化合物を含有させた硬化性金属樹脂を用いた中間層が挙げられる。硬化性金属樹脂を用いた中間層の厚度は、0.1～2μmが好ましい。

【0069】本発明の感光体の感光層構成は前記中間層上に電荷発生機能と電荷輸送機能を1つの層に持たせた出層構造の感光層構成でも良いが、より好ましくは感光層の機能を電荷発生層（GGL）と電荷輸送層（CTL）に分離した構成をとるのがよい。機能を分離した構成を成ることで繰り返し使用に伴う残留電位増加を小さく制御でき、その他の電子写真特性を目的に合わせて制御しやすい。負荷電用の感光体では中間層の上に電荷発生層（GGL）、その上に電荷輸送層（CTL）を構成することが好ましい。正帯電用の感光体では前記層構成の順が負帯電用感光体の場合の逆となる。本発明の最も好ましい感光層構成は前記機能分離構造を有する負帯電感光層構成である。

【0070】以下に機能分離負帯電感光体の感光層構成について説明する。電荷発生層には電荷発生物質（CGM）を含有する。その他の物質としては必要によりバインダー樹脂、その他添加剤を含有しても良い。

【0071】電荷発生物質（CGM）としては公知の電荷発生物質（CGM）を用いることができる。例えばフタロシアニン染料、アゾ染料、ペリレン染料、アズレニウム染料などを用いることができる。これらの中で繰り返し使用に伴う残留電位増加を最も小さくできるCGMは複素の分子間で安定な複素構造をとりうる立体構造を有するものであり、具体的に特定の複素構造を有するフタロシアニン染料、ペリレン染料のCGMが挙げられる。例えばCu-Kα線に対するブラッグ角2θが27.2°に最大ピークを有するチタニウムフタロシアニン、同2θが12.4に最大ピークを有するベンゾジミダゾールペリレン等のCGMは繰り返し使用に伴う劣化がほとんどなく、残留電位増加を小さくすることができ

る。

【0072】電荷発生層にCGMの分散媒としてバイン

50

いることができるが、最も好ましい樹脂としてはポリマー樹脂、ブチラール樹脂、シリコン樹脂、シリコーン樹脂、フェニル樹脂、フェニル樹脂等が挙げられ、バインダー樹脂と電荷発生物質との割合は、バインダー樹脂100質量部に対して20～600質量部が好ましい。これらの樹脂を用いることにより、繰り返し使用に伴う残留電位増加を最も小さくできる。電荷発生層の厚度は0.01μm～2μmが好ましい。

【0073】電荷輸送層には電荷輸送物質（CTM）及びCTMを分散したバインダー樹脂を含有する。その他の物質としては必要により酸化防止剤等の添加剤を含有しても良い。

【0074】電荷輸送物質（CTM）としては公知の電荷輸送物質を用いることができる。例えばトリフェニルアミン誘導体、ヒドロゾン化合物、スチリル化合物、ベンジジン化合物、ブタジエン化合物などを用いることができる。これら電荷輸送物質は通常、適量バインダー樹脂中に溶解して形成が行われる。これらの中で繰り返し使用に伴う残留電位増加を最も小さくできるCTMは高純度で、且つ組み合わされるCGMとのイオン化ポテンシャル差が0.5（eV）以下の特性を有するものであり、好ましくは0.25（eV）以下である。

【0075】CGM、CTMのイオン化ポテンシャルは表面分析装置AC-1（理研計装社製）で測定される。

【0076】電荷輸送層（CTL）に用いられる樹脂としては、例えばポリスチレン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポエノール樹脂、ポリエチレン樹脂、アルキル樹脂、リカーボネート樹脂、シリコン樹脂、メラミン樹脂、並びに、これらの樹脂の繰り返し単位のうちの2つ以上を含む重合体樹脂である。又これらの樹脂は他の、ポリ-N-ビニルカルバゾール等の高分子有機半導体が挙げられる。

【0077】これらCTLのバインダーとして最も好ましいものは平均分子量が4万以上のポリカーボネート樹脂である。ポリカーボネート樹脂はCTMの分散性、電子写真特性を良好にすることにおいて、最も好ましい。バインダー樹脂と電荷輸送物質との割合は、バインダー樹脂100質量部に対し10～200質量部が好ましい。又、電荷輸送層の厚度は10～40μmが好ましい。

【0078】本発明に用いられる感光体の保護層として、各種樹脂層を設けることができる。特に炭素系の樹脂層を設けることにより、本発明の機械的強度の強い有機感光体を得ることができる。

【0079】感光体を構成する各層中で、最表面になる層にはバインダー樹脂として、平均分子量4万以上のポリカーボネートを用いるのが耐久性向上のため好ましい。

50

【0080】本発明の中間層、感光層、保護層等の層形成に用いられる樹脂又は分散媒としては、n-ブチルアミン、ジエチルアミン、エチルピリジン、エチルピリジン、トリエチルアミン、トリエチルアミン、N-メチルホルムアミド、アセトン、メチルセチルアミン、メチルイソプロピルアミン、ジクロロベンゼン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルホルムアミド、メチルセチルアミン等が挙げられる。本発明はこれらに限定されるものではないが、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、メチルセチルアミン等が好ましく用いられる。また、これらの樹脂は単独あるいは2種以上の混合溶液として用いることもできる。

【0081】次に本発明の有機電子写真感光体製造するための塗布加工方法としては、浸漬塗布、スプレー塗布、円形量産型塗布等の塗布加工方法を用いるが、感光層の上面側の塗布加工は下層の膜を極力溶解させないため、又、均一塗布加工を達成するためスプレー塗布又は円形量産型（円形スライドホドタイプ）の塗布方法を用いるのが好ましい。なお、塗布等の塗布加工方法を用いるのが好ましい。なお、本発明の保護層は円形量産型塗布加工方法を用いるのが最も好ましい。前記円形量産型塗布加工については特開昭58-189061号公報に詳細に記載されている。

【0082】次に本発明に用いられるトナーについて記載する。本発明のトナーは、トナー粒子が水系媒体中に粒子を形成して得られた電荷現像用トナーであるが、これは水系媒体中に分散粒子を形成したトナー粒子として用いるという意味であり、そのままの粒子ではなく、融つたものを融媒、融媒させて造ったものも含まれる。

【0083】水系媒体中で融媒混合液や、水系媒体中に分散粒子を乳化混合、あるいはミニエマルジョン重合して微粒子の樹脂粒子を調製し、その後、有機溶媒、炭酸などの融媒剤を添加して当該樹脂粒子を融媒、融媒する方法で製造することができる。また、バインダー樹脂を可溶させる有機溶媒中にバインダー樹脂、荷電剤、着色剤、融媒剤を溶解または分散して油性成分を調製する工程と、油性成分を水系媒体中に分散させた状態からトナーを造粒する工程とを有する静電増像用トナーの製造方法によっても作製することが出来る。中

でも水系媒体中に分散粒子を乳化混合、あるいはミニエマルジョン重合して微粒子の樹脂粒子を調製し、その後、有機溶媒、炭酸などの融媒剤を添加して当該樹脂粒子を融媒、融媒する方法で製造するのが、トナー形状

50

を構成する樹脂粒子（核粒子）またはその被覆層であつて、離型剤を含有しないものを得るためにも採用することができ、

【0103】この重合工程（I）で得られる複合樹脂粒子の粒子径は、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子社製）を用いて測定される重量平均粒径で10～1000nmの範囲にあることが好ましい。

【0104】また、複合樹脂粒子のガラス転移温度（T_g）は48～74℃の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは52～64℃である。

【0105】また、複合樹脂粒子の軟化点は95～140℃の範囲にあることが好ましい。

塩析/融着工程（II）

この塩析/融着工程（II）は、前記多段重合工程（I）によって得られた複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析/融着させる（塩析と融着とを同時に起こさせる）ことに よつて、不定形（非球形）のトナー粒子を得る工程である。

【0106】本発明でいう塩析/融着とは、塩析（粒子の凝集）と融着（粒子間の界面消失）とが同時に起こること、または、塩析と融着とを同時に起こさせる行為をいう。塩析と融着とを同時にに行わせるためには、複合樹脂粒子を構成する樹脂のガラス転移温度（T_g）以上の温度条件下において粒子（複合樹脂粒子、着色剤粒子）を凝集させる必要がある。

【0107】この塩析/融着工程（II）では、複合樹脂粒子および着色剤粒子とともに、荷電制御剤などの内添剤粒子（数平均一次粒子径が10～1000nm程度の微粒子）を塩析/融着させてもよい。また、着色剤粒子は、表面改質されていることもよく、表面改質剤としては、従来公知のものを使用することができ、

【0108】着色剤粒子は、水性媒体中に分散された状態で塩析/融着処理が施される。着色剤粒子が分散される水性媒体は、臨界ミセル濃度（CMC）以上の濃度で界面活性剤が溶解されている水溶液が好ましい。

【0109】着色剤粒子の分散処理に使用する分散機は、特に限定されないが、好ましくは、高速回転するローターを備えた攪拌装置（クレアミックス（CLEAR MIX））（エム・テックニクス社製）、超音波分散機、機械的ホジナイザー、マントンゴリン、圧力式ホジナイザー等の加圧分散機、ゲルゾマンミル、ダイヤモンドファインミル等の媒体型分散機が挙げられる。

【0110】複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析/融着させるためには、複合樹脂粒子および着色剤粒子が分散している分散液中に、臨界凝集温度以上の塩析剤（凝集剤）を添加するとともに、この分散液を、複合樹脂粒子のガラス転移温度（T_g）以上に加熱することが必要である。

【0111】塩析/融着させるために好適な温度範囲としては、（T_g+10℃）～（T_g+50℃）とされ、

3段重合）することにより、複合樹脂粒子の表面に、低分子量の樹脂（最後に用いた単量体の重合体）からなる被覆層を形成する。上記方法において、第2段重合を組み入れることにより、離型剤を被覆層に均一に分散することができ好ましい。

【0097】本発明に係るトナーの製造方法において、は、重合性単量体を水系媒体中で重合することが1つの特徴である。すなわち、離型剤を含有する樹脂粒子（核粒子）または被覆層（中間層）を形成する際に、離型剤を単量体に溶解させ、得られる単量体溶液を水系媒体中で油滴分散させ、この系に重合開始剤を添加して重合処理することにより、ラテックス粒子として得る方法である。

【0098】本発明でいう水系媒体とは、水50～100質量%と水溶性の有機溶媒0～50質量%とからなる媒体をいう。水溶性の有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン等を例示することができ、得られる樹脂を溶解しないアルコール系有機溶媒が好ましい。

【0099】離型剤を含有する樹脂粒子（核粒子）またはその被覆層を形成するために好適な重合法としては、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、離型剤を単量体に溶解した単量体溶液を、機械的エネルギーを利用して油滴分散させて分散液を攪拌し、得られた分散液に水溶性重合開始剤を添加し、油滴内でラジカル重合とさせる方法（以下、本発明では「ミニエマルジョン法」という）を挙げることができ、本発明の効果により得られる、水溶性重合開始剤に代えて、なお、上記方法において、水溶性重合開始剤に代えて、あるいは水溶性重合開始剤と共に、油性重合開始剤を用いてもよい。

【0100】機械的に油滴を形成するミニエマルジョン法によれば、通常の乳化重合法とは異なり、油相に溶解させた離型剤が溶解することがなく、形成される樹脂粒子（核粒子）またはその被覆層内に十分な量の離型剤を導入することができ、

【0101】ここで、機械的エネルギーによる油滴分散を行うための分散機としては、特に限定されるものではなく、例えば、高速回転するローターを備えた攪拌装置（クレアミックス（CLEAR MIX））（エム・テックニクス社製）、超音波分散機、機械式ホジナイザー、マントンゴリンおよび圧力式ホジナイザーなどを挙げることができる。また、分散粒子径としては、10～1000nmとされ、好ましくは50～1000nm、更に好ましくは30～300nmである。

【0102】なお、離型剤を含有する樹脂粒子または被覆層を形成するための他の重合法として、乳化重合法、熱凝固重合法、シード重合法などの公知の方法を採用することもできる。また、これらの重合法は、複合樹脂粒子

当該トナー粒子から界面活性剤などを除去する構造・流注工程

4：流注処理されたトナー粒子を乾燥する乾燥工程、5：乾燥処理されたトナー粒子に外添剤を添加する工程から構成される。

【0088】以下、各工程について、詳細に説明する。

【0089】多段重合工程（I）

多段重合工程（I）は、樹脂粒子の表面に、単量体の重合体からなる被覆層を形成する多段重合法により、複合樹脂粒子を製造する工程である。

【0089】本発明においては、製造の安定性および得られるトナーの硬質強度の観点から三段重合以上の多段重合法を採用することが好ましい。

【0090】以下に、多段重合法の代表例である二段重合法および三段重合法について説明する。

【0091】二段重合法

二段重合法は、離型剤を含有する高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、低分子量樹脂から形成される外層（殻）とにより構成される複合樹脂粒子を製造する方法である。

【0092】この方法を具体的に説明すると、まず、離型剤を単量体に溶解させて単量体溶液を調製し、この単量体溶液を水系媒体（例えば、界面活性剤の水溶液）中に油滴分散させた後、この系を重合処理（第1段重合）することにより、離型剤を含む低分子量の樹脂粒子の分散液を調製するものである。

【0093】次いで、この樹脂粒子の分散液に、重合開始剤と低分子量樹脂を得るための単量体とを添加し、樹脂粒子の存在下で単量体を重合処理（第2段重合）を行うことにより、樹脂粒子の表面に、低分子量の樹脂（後に用いた単量体の重合体）からなる被覆層を形成する方法である。

【0094】三段重合法

三段重合法は、高分子量樹脂から形成される中心部（核）、離型剤を含有する中間層及び低分子量樹脂から形成される外層（殻）とにより構成される複合樹脂粒子を製造する方法である。

【0096】この方法を具体的に説明すると、まず、常法に従った重合処理（第1段重合）により得られた樹脂粒子の分散液を、水系媒体（例えば、界面活性剤の水溶液）に添加するとともに、上記水系媒体中に、離型剤を単量体に溶解させてなる単量体溶液を油滴分散させた後、この系を重合処理（第2段重合）することにより、樹脂粒子（核粒子）の表面に、離型剤を含有する樹脂（2段目）に用いた単量体の重合体）からなる被覆層（中間層）を形成して、複合樹脂粒子（高分子量樹脂-中間層-単量体樹脂）の分散液を調製する。

【0096】次いで、得られた複合樹脂粒子の分散液に、重合開始剤と低分子量樹脂を得るための単量体とを添加し、複合樹脂粒子の存在下で単量体を重合処理（第

制御が比較的容易で安定したクリエーニング性が得られるが、特に好ましい。

【0084】熱重合法による本発明のトナーを製造する方法の一例を示せば、重合性単量体中に荷電制御剤（樹脂を溶解させ、色剤や必要に応じて離型剤、さらに重合開始剤等の各種構成材料を添加し、ホジナイザー、サンディミル、サンドグラインダー、超音波分散機などで重合性単量体に各種構成材料を溶解あるいは分散させ、この各種構成材料が溶解あるいは分散された重合性単量体溶液を含有した水系媒体中にホミキサーやホジナイザーなどを使用してトナーとしての所望の大きさの油滴に分散させる。その後、2段の攪拌装置を有する反応装置（攪拌装置）へ移し、加熱することによって重合反応を進行させる。反応終了後、分散安定剤を除去し、乾燥、沈降し、さらに乾燥することによって本発明のトナーを調製する。なお、本発明でいうところの「水系媒体」とは、少なくとも水が50質量%以上含有されたものを示す。

【0085】又、乳化重合法による場合は、本発明のトナーを製造する方法として樹脂粒子を水系媒体中で塩析、凝集、融着させて調製する方法が好ましく用いられる。もし、得ることができる。この方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、特開平5-265262号公報や特開平6-329947号公報、特開平9-15904号公報に示す方法を挙げることができる。

すなわち、樹脂粒子と着色剤などの構成材料の分散粒子、あるいは樹脂および着色剤等より構成される微粒子を、例えば塩析、凝集、融着させた後、特に水中にてこれら乳化剤を用いて分散した後に、臨界凝集温度以上の温度範囲を加え分散させると同時に、形成された重合体自体のガラス転移点温度以上で加熱融着させて融着粒子を形成しつつ徐々に粒径を成長させ、目的の粒径となつたところで水を多量に加えて粒径成長を停止し、さらに、その粒子を含水状態のまま流動状態で形状制御することにより、本発明のトナーを形成することができる。なお、ここにおいて凝集剤と同時にアルコールなど水に對して無視溶解する溶媒を加えてもよい。

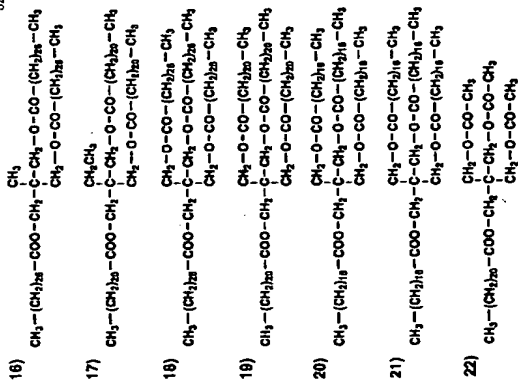
【0086】本発明におけるトナーには多段重合法により得られる複合樹脂粒子を用いることも出来る。複合樹脂粒子の最外層以外の領域に離型剤が含有されているのが好ましい。

【0087】多段重合法トナーの製造工程は、主に、以下に示す工程より構成されている。

1：離型剤が最外層以外の領域（中心部または中間層）に含有されている複合樹脂粒子を得るための多段重合工程（I）

2：複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析/融着させてトナー粒子を得る塩析/融着工程（II）

3：トナー粒子の分散系から当該トナー粒子を選別し、



【0185】上記化合物の添加量は、トナー全体に対し 1～30質量%、好ましくは2～20質量%、さらに好ましくは3～15質量%である。

【0187】尚、本発明において、「破砕強度指数」とは、トナー粒子の破砕されやすさを示す指標であって、具体的には、下記の方法により求められる値をいう。

【0188】(方法) トナー(試料) 30gと、ガラスビーズ「CB503M」(東芝パロチーニ社製、粒子径：2mm) 100gとを2リットルのポリエチレンボットに入れ、タービュラミキサーにより60秒間混合攪拌した後、330メッシュの試験篩でガラスビーズを分離除去する。

【0189】そして、混合攪拌前後において、全トナー粒子中における2～4μmの小粒子の個数割合(%)を測定し、下記式により算出する。

【0190】破砕強度指数 = $(N - N_0) / 60$ (式中、Nは、混合攪拌後における2～4μmの小粒子の個数であり、N₀は、混合攪拌前における2～4μmの小粒子の個数である。)

なお、「小粒子の個数%」は、コーンタルチサイザーを用いて測定された値である。具体的には、コーンタルチサイザーを用い、粒度分布を出力するインターフェース(日本橋製)・パーソナルコンピュータを接続して使用する。前記コーンタルチサイザーにおけるアバチャーとしては100μmのものを用いて、2μm以上(例えば2～40μm)のトナーの体積分布を測定して算出した。

【0191】請求項16に係る本発明のトナーは、樹脂と顔料剤と着色剤を含有するトナーであって、上記定義

による破砕強度指数が0.1～0.8である点に特徴を有する。

【0192】破砕強度指数が0.8を超えるトナーは、十分な耐破砕性を有することができ、そのようなトナーを長期にわたり画像形成に供すると、破砕によって生じた微粉により、フィルミング、カブリ、キャリアスベントなどが発生する。

【0193】一方、破砕強度指数が0.1未満であるトナーは、最終定着強度が高くなる傾向があり、複写機の小型化および低消費電力化などの要請に十分に 대응することができない。

【0194】本発明のトナーでは、ミニエマルジョン重合合法により樹脂粒子中に上記顔料剤を内包させ、着色粒子とともに塩析、乾燥させて調製することが好ましい。

【0195】本発明のトナーには、流動性の改良やシリニング性の向上などの目的で、いわゆる外添剤を添加して使用することができる。これら外添剤としては特に限定されるもので無く、種々の無機微粒子、有機微粒子及び増粘剤を使用することができる。

【0196】外添剤として使用できる無機微粒子としては、従来公知のものを挙げることができる。具体的には、シリカ微粒子、チタン微粒子、アルミナ微粒子等を好ましく用いることができる。これら無機微粒子は疎水性であることが好ましい。

【0197】シリカ微粒子の具体例としては、日本アエロジル社製の市販品R-805、R-976、R-97、R-972、R-812、R-809、ヘキスト社製のHVK-2150、H-200、キャボット社製の市販品TS-720、TS-530、TS-610、H

5、MS-5等が挙げられる。

【0198】チタン微粒子の具体例としては、例えば、日本アエロジル社製の市販品T-805、T-604、テイカ社製の市販品MT-100S、MT-100B、MT-500BS、MT-600、MT-600SS、JA-1、富士チタン社製の市販品TA-300SI、TA-500、TAF-130、TAF-510、TAF-510T、出光興産社製の市販品IT-S、IT-OA、IT-OB、IT-OC等が挙げられる。

【0199】アルミナ微粒子の具体例としては、例えば、日本アエロジル社製の市販品RFY-C、C-60、4、石原産業社製の市販品ITO-5等が挙げられる。

【0200】外添剤として使用できる有機微粒子としては、数平均一次粒子径が10～2000nm程度の球形の微粒子を挙げることができる。かかる有機微粒子の構成材料としては、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ステレン-メチルメタクリレート共重合体などのものを挙げることができる。

【0201】外添剤の添加量としては、トナーに対して0.1～5質量%程度であることが好ましい。

【0202】外添剤を添加するために使用される装置としては、タービュラミキサー、ベンジエミキサー、ナウターミキサー、V型混合機などの種々の公知の混合装置を挙げることができる。

【0203】本発明のトナーの粒度は、個数平均粒度で2～10μmであることが好ましく、更に好ましくは3～8μmとされる。この粒度は、トナーの製造方法において、凝集剤(塩析剤)の濃度や乾燥媒体の添加量、乾燥時間、重合体の組成によって制御することができる。

【0204】個数平均粒度が2～10μmであることにより、定製工程において、充填して加熱材料に付着しオフレットを発生させる付着力の大きいトナー微粒子が少なくなり、また、転写効率が高くなってハーフトーンの画質が向上し、細線やドット等の画質が向上する。

【0205】トナーの個数平均粒度は、コーンタルチサイザー-TA-II、コーンタルチサイザー、SLAD 1100(島津製作所社製：レーザードیفракチオン測定装置)等を用いて測定することができる。

【0206】本発明においては、コーンタルチサイザーを用い、粒度分布を出力するインターフェース(日本橋製)・パーソナルコンピュータを接続して使用する。前記コーンタルチサイザーにおけるアバチャーとしては、100μmのものを用いて、2μm以上(例えば2～40μm)のトナーの体積分布を測定して、粒度分布および平均粒度を算出した。

【0207】本発明のトナーの形状係数は、下記式により示されるものであり、トナー粒子の丸さの度合いを示す。

【0208】

形状係数 = $(\text{最大径}/2)^2 \times \pi / \text{投影面積}$

ここに、最大径とは、トナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。また、投影面積とは、トナー粒子の平面上への投影像の面積をいう。本発明では、この形状係数は、走査型電子顕微鏡により2000倍に近づけたトナー粒子の写真を撮影し、ついでこの写真を用いて「SCANNING IMAGE ANALYZER」(日本電子社製)を使用して写真画像の解析を行うことにより測定した。この際、100個のトナー粒子を使用して本発明の形状係数を上記算式にて測定したものである。

【0209】形状係数が1.0～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65%以上であることが望ましい。

【0210】本発明のトナーとしては、トナー粒子の粒度をD(μm)とすると、自然対数lnDを横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階段に分けた個数基の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、各階段級に含まれるトナー粒子の相対度数(m1)と、前記最狭階級の次の階級の高い階段に含まれるトナー粒子の相対度数(m2)との和(M)が70%以上であるトナーであることが好ましい。

【0211】相対度数(m1)と相対度数(m2)との和(M)が70%以上であることにより、トナー粒子の粒度分布の分散が狭くなるので、当該トナーを画像形成工程に用いることにより選択現像の発生を確実に抑制することができる。

【0212】本発明において、前記の個数基の粒度分布を示すヒストグラムは、自然対数lnD(D:個々のトナー粒子の粒度)を0.23間隔で複数の階段(0～0.23:0.23～0.46:0.46～0.69:0.69～0.92:0.92～1.15:1.15～1.38:1.38～1.61:1.61～1.84:1.84～2.07:2.07～2.30:2.30～2.53:2.53～2.76:...)に分けた個数基の粒度分布を示すヒストグラムであり、このヒストグラムの下記の条件に於いて、コーンタルチサイザーにより測定されたサンプルの粒度データを、1/100ニットを介してコンピュータに転送し、当該コンピュータにおいて、粒度分布分析プログラムにより作成されたものである。

【0213】測定条件

1:アバチャー:100μm
2:サンプリング法:電解液[ISOTON R-11(コーンタルチサイザリング剤(中性洗剤)を適量加えて0～100mlに界面活性剤(中性洗剤)を適量加えて撹拌し、これに測定材料10～20mgを加える。この系を超音波分散機にて1分間分散処理することにより調製する。]

み出さない場合とは、はみ出す田が存在する突起が1箇
所以下をいう。また、トナー粒子の具篋とは、トナー粒
子の平面上への投影像を2本の平行線ではさんだとき、
その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。

【0223】角がないトナーの測定は次のようにして行った。先ず、走査型電子顕微鏡によりトナー粒子を拡大した写真と、さらに拡大して15,000倍の写真像を得る。次いでこの写真像について前記の角の有無を判定する。この測定を100個のトナー粒子について行った。

【0224】本発明のトナーは、一成分現像剤でも二成分現像剤として用いてもよい。一成分現像剤として用いる場合は、非磁性一成分現像剤、あるいはトナー中に0.1~0.5μm程度の磁性粒子を含む非磁性一成分現像剤としたものがあげられ、いずれも使用することができ、

[1025] また、キャリアと混合して結晶現象剤として用いることができる。この場合は、キャリアの磁性粒子として、鉄、フェライト、マグネサイト等の金属、それらの酸とアルミニウム、マグネの金属との合金等の従来から点焼の材料を用いることが出来る。特にフェライト型に焼結が好ましい。上記磁性粒子は、その体積平均粒径とが、 $1.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $2.5 \sim 80 \mu\text{m}$ の方がよい。

【026】キャリアの体積平均粒径の測定は、代換的には懸分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置「ヘロス (HELOS)」(シンパティック (SYMP ATEC) 社製) により測定することができる。

【0227】キヤリアは、磁性粒子が更に樹脂により被覆されているもの、あるいは樹脂中に磁性粒子を分散させたいわゆる磁性分散型粒子が好ましい。コーティング用の樹脂組成としては、特に限定はないが、例えば、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、アクリレン系樹脂、クリル系樹脂、シリコーン系樹脂、エポキシ系樹脂或いはフッ素重合体系樹脂等が用いられる。また、樹脂は分散型キヤリアを構成するための樹脂としては、特に限定されず、任意のものを採用することも可能。例えば、スチレン・アクリル系樹脂、ポリエチレン樹脂、フッ素系樹脂、フェニル・アクリル樹脂等を採用することも可能。

【0228】本発明のトナーは、トナー像が形成された転写材（画像形成支持体、転写紙等ともいう）を、定置装置を構成する加圧ローラーと加圧ローラーとの間に通過させて定着する工程を含む画像形成方法に好適に使用される。

【0229】次に、これに限定されるものではないが、図2に本発明に係わる画像形成装置の一例を示す構成図の例を挙げ、本発明の画像形成方法の説明をする。

【0230】図2において、図示しない原稿読み取り装置にて読み取った情報に基づき、半導体レーザー光源11から露光光が発せられる。これをポリゴンミラー12に

* [0237] ステアリン酸カルシウムの製造例
ステアリン酸カルシウム 1~5

固相分過度 12.6 質量%, BET 比表面積 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ の石灰乳スラリーを準備した。この石灰乳スラリーを、ダイノミル (シンマーエンタープライゼス社) を、KDL-pilot 型) で磨砕し、BET 比表面積が $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、沈降体積 $80 \text{ ml}/60 \text{ 分}$ の石灰乳スラリーとした。この石灰乳スラリーを固相分過度 40% になるように加水した。

【0238】一方、容量3リットルのニーダー中に100℃にて加熱溶融したステアリン酸（中粒田197）57.0 gを用いる。この溶融したステアリン酸に導油を6 g添加し、形成防錆油4.0%の石炭灰2.2 gと水9.7 gを固相とした。この配合割合は、換算すると、高級脂肪酸/Ca(OH)₂/水（モル比）=2/1.2/12.8である。この溶液で5〜30分間混合し、ステアリン酸と水酸化カルシウムの反応を終了させた。

【0239】反応終了物を100℃で減圧乾燥し、カルシウム石炭酸を得た。得られたカルシウム石炭酸をIR分析したところ、 1700 cm^{-1} のカルボキシル基のピークに変化し、 1600 cm^{-1} のカルボキシレートのピークに変化している。ステアリン酸カルシウムが形成されていることが確認された。反応時間と減圧乾燥時間を変えて、表1に示すステアリン酸カルシウム1~5を得た。

【0240】ステアリン酸カルシウム6
ステアリン酸カルシウムの1~5の製造において、ステアリン酸570gの代わりにステアリン酸399gとパルミン酸171gとした以外は同様にして数1にしめすステアリン酸カルシウム6を得た。

※ 相対組成成分		水分量(%)	遊離脂肪酸(%)
1	ステアリン酸カルシウム	0.9	0.11
2	ステアリン酸カルシウム	0.2	0.12
3	ステアリン酸カルシウム	2.1	0.09
4	ステアリン酸カルシウム	0.9	0.02
5	ステアリン酸カルシウム	1.2	0.6
6	ステアリン酸カルシウム	70 : 30	0.21

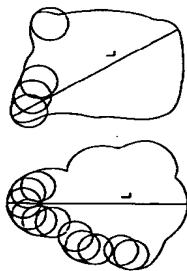
【0243】無機/有機複合微粒子1の電気抵抗は4.
 $8 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。
 トナー用樹脂粒子の製造例
 (ラテックス: 1HML)

【0242】無機／有機複合粒子の製造例
平均粒子径 $1.0\mu\text{m}$ のメスチレン-アクリル有機微粒子
(電気抵抗 $6.6\times 10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$) 100g に対して
一次粒子径が 30nm の炭素を酸化スズ処理した酸化チ

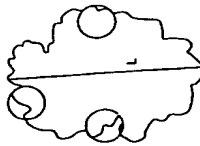
タンタン粒子商品名E T-300 W (石原産業社製) を40 g 添加しタービュラミキサーにて融合した。ついで、粉砕機を改造したハイブリッドヤ (奈良機械製作所社製) にて、 $\phi 100 \text{ mm}$ の条件下で3分間処理して有機微粉砕粒子を製造した。これを「無機/有機複合微粉砕粒子1」とする。

【図1】

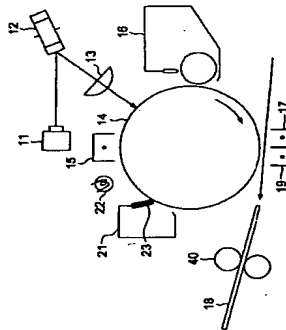
(a) 角が鋭いトナー粒子 (b) 角が鈍いトナー粒子



(c) 角が鈍いトナー粒子



【図2】



フロントページの続き

特許庁		特許庁		特許庁	
(51)Int.Cl.	発明の名称	発明の名称	発明の名称	発明の名称	発明の名称
G03G 9/08	374	F I	381	7-730-1 (参考)	
G03G 9/08	374	G03G 9/08	321		
(72)発明者	小林 雄彰	(72)発明者	森田 英明		
東京都八王子市石川町2970番地ニカ株式		東京都八王子市石川町2970番地ニカ株式			
会社内		会社内			
(72)発明者	田所 肇	Fターム (参考)	2H005 A08 A15 AB03 CA30 EA05		
東京都八王子市石川町2970番地ニカ株式		EA06 EA10			
会社内		2H068 A03 A13 BB25 BB52			